

# ® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## <sup>®</sup> Offenlegungsschrift

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C 01 B 3/34** 



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

<sup>®</sup> DE 10132064 A 1

(21) Aktenzeichen:

101 32 064.7

22) Anmeldetag:

5. 7. 2001

(43) Offenlegungstag:

30. 1.2003

## (1) Anmelder:

Viessmann Werke GmbH & Co., 35108 Allendorf, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte G. Wolf und M. Wolf, 63456 Hanau

## 72 Erfinder:

Heikrodt, Klaus, Dr., 35108 Allendorf, DE; Dzubiella, Manfred, Dr., 35066 Frankenberg, DE; Britz, Peter, Dr., 35066 Frankenberg, DE; Zartenar, Nicolas, 45897 Gelsenkirchen, DE; Holtorf, Jürgen, Dr., 35039 Marburg, DE

## 66 Entgegenhaltungen:

DE 197 55 814 C1
DE 197 55 813 C2
DE 24 53 784 A1
GB 21 32 108 A
US 51 10 559 A
US 48 20 594 A

JP 56159069 A (Abstr.) in Pat. Abstr. of Jp.,;

#### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (34) Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff und Apparate zur Durchführung der Verfahren
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für ein Gasaufbereitungssystem und ein solches System zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen, mit dem auf möglichst einfache und schnelle Weise Betriebstemperatur der Anlagenkomponenten erreichbar ist, und zwar insbesondere ohne Zufuhr eines zusätzlich zuzuführenden, separat gelagerten Inert- bzw. Hilfgases. Nach der Erfindung sind hierzu drei Lösungen vorgesehen. Nach der ersten wird durch alleinige Wasserdampfzufuhr (ohne Kohlenwasserstoffgas), nach der zweiten durch Luftzufuhr und nach der dritten durch Verwendung des heißen Gasbrennerabgases die Vorheizung auf Betriebstemperatur bewirkt.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft drei Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß den Oberbegriffen der nebengeordneten Ansprüche 1, 10 und 15, sowie die entsprechenden Apparate zur Durchführung der drei Verfahren gemäß den Ansprüchen 4, 12 und 18.

[0002] Die einleitend in den Oberbegriffen der nebengeordneten Ansprüche genannten apparativen Komponenten sind im anlagentechnischen Maßstab zur Erzeugung von 10 Wasserstoff bekannt. Diesbezüglich wird auf Nerlich, TAB 8/2000, S. 30, Bild 2 verwiesen, gemäß dem auch die in den Oberbegriffen der Ansprüche 1, 10 und 15 angeführte stationäre Betriebsweise üblich ist.

[0003] Zum Starten des Reformers wird dieser, soweit bekannt, zunächst ohne Kohlenwasserstoffgas (als Edukt) auf Betriebstemperatur gebracht, und zwar dadurch, dass ein Inertgas, bspw. Stickstoff, über die Eduktzufuhr zum mittels Brenner erhitzten Reformer und anschließend durch die Katalysatorstufen geführt wird. Sobald dann der gesamte Apparat die erforderliche Betriebstemperatur erreicht hat, werden dem Reformer die Edukte Wasser und Kohlenwasserstoffgas (in der Regel Erdgas) zugeführt, um dort aufgrund einer katalytischen Reaktion in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte umgewandelt zu werden.

[0004] Ein Anfahren des Reformers ohne vorherige Aufheizung der Anlagenkomponenten auf die erforderliche Betriebstemperatur ist dabei praktisch nicht möglich, da die Katalysatoren nur bei Betriebstemperatur eine chemische Reaktion zwischen den beteiligten Gasen hervorrufen können.

[0005] In letzter Zeit sucht man allerdings auch nach Möglichkeiten, die Gasreformierung im häuslichen Bereich betreiben zu können, da der Einsatz von Brennstoffzellen eine interessante Alternative zur Verwendung von her- 35 kömmlichen Heizgeräten, wie Gas- oder Ölbrennern darstellt.

[0006] Die Übertragung der aus dem Anlagenbau bzw. Forschungslabor bekannten Technik auf den häuslichen Bereich bringt aber das Problem mit sich, dass zum Anfahren 40 des Reformerprozesses stets ein Inertgas bereitgestellt werden müsste, was einerseits kostenintensiv andererseits aber auch insbesondere hinsichtlich der Handhabbarkeit eines solchen Apparats nachteilig wäre.

[0007] Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für ein Gasaufbereitungssystem und ein solches System zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zustellen, mit dem auf möglichst einfache und schnelle Weise Betriebstemperatur der Anlagenkomponenten erreichbar ist, und zwar insbesondere ohne Zufuhr eines 50 zusätzlich zuzuführenden, separat gelagerten Inert- bzw. Hilfsgases.

[0008] Diese Aufgabe wird verfahrensmäßig jeweils durch die in den Kennzeichen der nebengeordneten Ansprüche 1, 10 und 15 genannten Merkmale gelöst. Vorrichtungs- 55 mäßig lösen die Merkmale der Kennzeichen der nebengeordneten Ansprüche 4, 12 und 18 diese Aufgabe.

#### Variante I

[0009] Der Kern der ersten erfindungsgemäßen Lösung besteht nach den Ansprüchen 1 und 4 also darin, das ohnehin am Reformerprozess beteiligte Wasser als Inertgasersatz zum Vorheizen des Apparats zu verwenden. Die Startphase des Reformerprozesses unterscheidet sich vom stationären 65 Betrieb also lediglich darin, dass dem Reformer zunächst lediglich Wasser, jedoch kein Kohlenwasserstoffgas zugeführt wird, d. h. im Reformer erfolgt während der Startphase noch

keine Umwandlung in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte.

[0010] Das dem Reformer vorzugsweise über die Eduktzufuhrstrecke zugeführte Wasser wird im Reformer mittels des Brenners oder vorzugsweise bereits in seiner Zuführung verdampft und in Dampfform durch die mindestens eine Katalysatorstufe geleitet bis diese und auch der Reformer Betriebstemperatur erreicht haben. Sobald sich dieser Zustand eingestellt hat (was über entsprechende Temperatursensoren ermittelbar ist), wird die Kohlenwasserstoffgaszufuhr zur Eduktzufuhrstrecke geöffnet, so dass nach und nach zusammen mit dem nach wie vor zugeführten Wasserdampf der Umwandlungsprozess unter optimalen thermodynamischen und reaktionskinetischen Bedingungen im Reformer beginnen kann. Der entstehende Produktstrom ist dabei von einer Güte, die eine sofortige Verwendung, beispielsweise in einer Brennstoffzelle, zulässt.

[0011] Da die beim bisher üblichen Startvorgang mit Stickstoff verwendeten Katalysatorstufen unter Umständen einer Beaufschlagung mit auskondensiertem Wasser mechanisch nicht standhalten würden (es besteht die Gefahr von Absplitterungen am Katalysator beim Verdampfen), ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass Katalysatoren (also auch die des Reformers) mit wasserunempfindlicher Edelmetallbeschichtung verwendet werden.

[0012] Hinsichtlich der Vorheizung der Reformer-Edukte, und zwar unabhängig davon, ob zunächst in der Startphase lediglich das Wasser oder im stationären Betrieb später auch das Kohlenwasserstoffgas vorgeheizt werden soll, ist vorteilhaft vorgesehen, die aus reaktionskinetischen Gründen zwischen dem Reformer und der mindestens einen Katalysatorstufe abzuführende Wärme über einen bzw. zwei Wärmetauscher an die Eduktzufuhrstrecke zu übertragen. Um dabei gleich zu Beginn der Startphase zur Vermeidung von Beschädigungen sicherzustellen, dass das Wasser den Katalysator des Reformers dampfförmig erreicht, ist ferner an der Wasserzuführung, vorzugsweise also an der Eduktzufuhrstrecke, ein Verdampfer angeordnet, was an einem Ausführungsbeispiel noch näher erläutert wird.

## Variante Ⅱ

besteht nach den Ansprüchen 10 und 12 darin, dem Reformer zum Starten des Apparats über einen Zufuhranschluss Umgebungsluft zuzuführen, die durch den in der Nähe des Reformers angeordneten Brenner erwärmt wird und ihrerseits somit die mindestens eine dem Reformer in Strömungsrichtung nachgeschaltete Katalysatorstufe vorheizt, bis alle Komponenten auf Betriebstemperatur gebracht sind. Nach Erreichen dieser Temperatur wird dann die Zufuhr der Luft zum Reformer bzw. zur Katalysatorstufe unterbunden, dafür aber die Eduktzufuhr geöffnet, so dass der Reformierungsprozess unmittelbar unter stationären Betriebsbedingungen ablaufen kann.

[0014] Bei der Verwendung von Luft als Aufheizmedium ist es dabei zwingend erforderlich, den gesamten Apparat mit speziellen Edelmetall-Katalysatoren auszurüsten, da die bisher verwendeten Katalysatoren, soweit bekannt, ansonsten durch den Sauerstoff der Luft oxidiert und damit katalytisch deaktiviert würden.

[0015] Hinsichtlich der Zuführung der Edukte und des Aufheizmediums zum Reformer hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Zufuhranschluss am Reformer gemeinsam zu nutzen, d. h. während der Startphase wird der Anschluss zur Zufuhr der Luft und im stationären Betrieb zur Zufuhr der Edukte genutzt. Zweckmäßiger Weise ist dazu dem Zufuhranschluss ein T-Rohrstück vorgeschaltet, das diesen einer-

3

seits mit der Luftzufuhrleitung und andererseits mit einer vorheizbaren Eduktzufuhrstrecke verbindet.

[0016] Die Zufuhr der Luft zum Reformer erfolgt vorteilhaft aufgrund einer Sogwirkung des Gasbrenners, was noch genauer erläutert wird.

#### Variante Ⅲ

[0017] Der Kern der dritten erfindungsgemäßen Lösung besteht nach den Ansprüchen 15 und 18 schließlich darin, 10 das beim Brennerbetrieb ohnehin entstehende heisse Abgas zur Aufheizung des Reformers und der mindestens einen Katalysatorstufe zu nutzen. Dazu wird beim Starten die Zufuhr von Kohlenwasserstoffgas und Wasser am Reformer unterbunden, d. h. mangels eines Eduktstromes kommt es in 15 der Startphase weder im Reformer noch in der mindestens einen Katalysatorstufe zu den im stationären Betrieb erwünschten chemischen Umwandlungsprozessen. Stattdessen wird mittels des heissen Abgases zunächst der ohnehin in der Nähe des Brenners befindliche Reformer und an- 20 schließend (nach entsprechender Abgasführung) die mindestens eine Katalysatorstufe auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Sobald diese Temperatur erreicht ist (ebenfalls wieder über entsprechende Messsensoren erfassbar), wird die Zufuhr von Kohlenwasserstoffgas und Wasser zum Reformer 25 geöffnet, so dass sich in diesem nunmehr der Reformierungsprozess, bei dem diese Edukte in Wasserstoff und weitere Reformerprodukte, wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, umwandelt werden, in Gang setzt. Damit das auch nach der Startphase vom Brenner abgegebene Abgas dabei 30 nicht weiter zur Erwärmung der während der Reformierung selbst wärmeabgebenden Katalysatorstufe beiträgt, ist, was weiter unten noch näher erläutert wird, in der erfindungsgemäßen Abgasführung eine einstellbare Verzweigung (Stellklappe) vorgesehen, die es ermöglicht, das heiße Abgas 35 nach der Passage des Reformers aus dem Apparat abzuführen.

[0018] Darüber hinaus hat es sich bei dieser dritten Lösungsvariante als vorteilhaft erwiesen, dass beim Starten des Apparats dem Reformer zum Schutz vor Überhitzung über 40 einen Zufuhranschluss zusätzlich Luft zugeführt wird. Diese Maßnahme verhindert insbesondere bei leistungsstarken Brennern, dass der Reformer gleich nach dem Brennerstart – also in der Startphase ohne Eduktstrom – überhitzt bzw. beschädigt wird, nämlich dadurch, dass die in den Reformer 45 eingeleitet Luft einen Wärmeabtransport aus dem Reformer zur mindestens einen Katalysatorstufe hin ermöglicht. Da die Katalysatoren aber (wie erläutert) in der Regel gegenüber Sauerstoff empfindlich reagieren, ist bei dieser Ausführungsform ergänzend vorgesehen, die Katalysatoren edel- 50 metallbeschichtet auszubilden.

[0019] Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

[0020] Die erfindungsgemäßen Verfahren und Apparate gemäß der Lösungsvarianten I, II und III einschließlich ihrer 55 vorteilhaften Weiterbildungen werden nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0021] Es zeigt

[0022] Fig. 1 schematisch eine Ausführungsform der er- 60 findungsgemäßen Lösungsvariante I;

[0023] Fig. 2 schematisch im Schnitt eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösungsvariante II und

[0024] Fig. 3 schematisch im Schnitt eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösungsvariante III.

[0025] In Fig. 1 ist ein Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff dargestellt, der aus einen allotherm arbeitenden, d. h. hier mit einem Gasbrenner 4 versehenen Reformer 1

4

zur Umwandlung von über eine vorbeheizte Eduktzufuhrstrecke 2 zugeführtem Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte besteht, wobei dem Reformer 1 beim dargestellten Ausführungsbeispiel zur

5 chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte drei Katalysatorstufen 3 (eine sogenannte Hochtemperatur-Shiftstufe HTS, eine Niedertemperatur-Shiftstufe LTS und eine SelOx-Stufe) nachgeschaltet sind.

[0026] Für diesen Apparat ist vorrichtungsmäßig nun wesentlich, dass am Reformer 1 eine Zuführung 8 vorgesehen ist, über die diesem während der Startphase des Apparats ausschließlich Wasser zuführbar ist, wobei sowohl der Reformer 1 als auch die Katalysatorstufen 3 vorzugsweise edelmetallbeschichtet ausgebildet sind. Im stationären Betrieb, d. h. also wenn alle Komponenten Betriebstemperatur erreicht haben, werden dem Reformer 1, wie erläutert, beide Edukte, also Wasser und Kohlenwasserstoffgas, zugeführt, so dass dieser dann unter thermodynamisch wie reaktionskinetisch optimalen Bedingungen Wasserstoff erzeugen kann.

[0027] Bezüglich der Wasser-Zuführung 8 ist dabei vorzugsweise vorgesehen, dass diese von der Eduktzufuhrstrecke 2 gebildet wird bzw. gerade dieser entspricht, wobei

zugsweise vorgesehen, dass diese von der Eduktzuführstrecke 2 gebildet wird bzw. gerade dieser entspricht, wobei an der Eduktzuführstrecke 2 in diesem Fall ein Absperrmittel 10, vorzugsweise ein elektronisch gesteuertes Ventil, angeordnet ist, um während der Startphase die Zuführ von Kohlenwasserstoffgas unterbinden zu können.

[0028] Hinsichtlich der Vorheizung des Wassers während

der Startphase ist vorzugsweise vorgesehen, dass an der Zuführung 8 bzw. an der Eduktzufuhrstrecke 2 ein Verdampfer
11 angeordnet ist, der, wie dargestellt, beispielsweise als
Wärmetauscher eines weiteren Heizkreislaufes ausgebildet
sein kann. Dieser Verdampfer 11 stellt zum Schutz der Katalysatoren sicher, dass das Wasser auf jeden Fall vor dem
Eintritt in den Reformer 1 dampfförmig ist.

[0029] Ferner ist zur Vorheizung des Wassers und für den stationären Betrieb auch zur Vorheizung des Kohlenwasserstoffgases vorteilhaft vorgesehen, dass die Eduktzufuhrstrecke 2 mit einem an diese Wärme abgebenden Wärmetauscher 7 versehen ist, wobei dieser Wärmetauscher 7 wiederum vorzugsweise, gewissermaßen zur Wärmerückgewinnung thermisch mit einem zwischen dem Reformer 1 und der Hochtemperatur-Katalysatorstufe 3 angeordneten, den Reformer-Produkten Wärme entziehenden Wärmetauscher 9 verbunden ist. Bei Bedarf und bei Verwendung mehrerer Shiftstufen können, wie dargestellt, auch mehrerer dieser Wärmetauscherverbindungen mit der Eduktzufuhrstrecke 2 gebildet werden.

[0030] In Fig. 2 ist eine Ausführungsform des Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß der Lösungsvariante II dargestellt. Dieser umfasst ebenfalls einen allotherm arbeitenden, d. h. hier mit einem Gasbrenner 4 versehenen Reformer 1 zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte. Dem Reformer 1 ist zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte bei dieser dargestellten Ausführungsform, was aber nicht zwingend ist, lediglich eine Katalysatorstufe 3 nachgeschaltet.

[0031] Für diesen Apparat ist vorrichtungsmäßig nun wesentlich, dass am Reformer 1 ein Zufuhranschluss 6 vorgesehen ist, über den diesem während der Startphase des Apparats ausschließlich Luft zuführbar ist, wobei der Reformer 1 und die mindestens eine Katalysatorstufe 3 edelmetallbeschichtet ausgebildet sind, um nicht von der zum Vorheizen verwendeten Umgebungsluft beschädigt zu werden.

65 [0032] Dieser Apparat wird, wie folgt, betrieben: Über den Eduktzufuhranschluss 14 wird dem Apparat Wasser und Kohlenwasserstoffgas zugeführt. In der Startphase gelangen diese Edukte (über einen zentral oberhalb des Reformers an-

geordneten Spiralwärmetauscher 15 und einen den Kernbereich des Apparats umschliessenden Wendelwärmetauscher 16) allerdings nur bis zu einem kurz vor dem Zufuhranschluss 6 angeordneten Ventil (Absperrmittel 10), das eine Zuströmung der Edukte zum Reformer und damit den Beginn des Reformierungsprozesses verhindert. Stattdessen wird dem Reformer beim Starten ausschließlich sich gegenüber den edelmetallbeschichteten Katalysatoren inert verhaltende Luft zugeführt, die einerseits die vom auch während der Startphase laufenden Brenner kommende Wärme 10 aufnimmt, so dass der sich auf diese Weise gleichmäßig aufheizende Reformer nicht überhitzt wird, und die andererseits beim Weiterströmen den Spiralwärmetauscher 15 und vorallem die nachgeschaltete Katalysatorstufe 3 auf Betriebstemperatur bringt.

[0033] Das Abgas des Gasbrenners 4 strömt bei dieser Lösungsvariante II seitlich über einen konzentrischen Ringspalt am Reformer 1 vorbei. Dabei wird der ringförmig ausgebildete Reformer 1 beidseitig vom heissen, abströmenden Abgas erwärmt. Im weiteren Abgas-Abströmbereich nach dem Reformer 1 schließt sich ein Ringspaltraum an, in dem die Rohre des Wendelwärmetauschers 16 angeordnet sind. Das inzwischen etwas kältere Abgas wird also wirkungsgradoptimierend zum Vorheizen der Edukte verwendet, die darüber hinaus aber auch mittels des dem Wendelwärmetau- 25 fuhranschluss 6. scher 16 vorgeschalteten und im Strömungsbereich der Reformer-Produkte angeordneten Spiralwärmetauschers 15 vorgeheizt werden.

[0034] Um dem Reformer die Vorwärmluft während der Startphase nicht mit einem separaten Gebläse zuführen zu 30 2 Eduktzufuhrstrecke müssen, ist ferner vorteilhaft vorgesehen, den Luftanschluss des Gasbrenners 4 mittels einer Verbindungsleitung 21 mit der Gasführungsstrecke der Reformer-Produkte zu verbinden, um in dieser eine Sogwirkung hervorzurufen, die ein Lufteinsaugen am Luftanschluss 20 bewirkt. Beim Über- 35 gang zum stationären Betrieb muss dabei aber dafür gesorgt sein, dass der Apparat von Luft befreit ist, da andernfalls beim Zusammentreffen mit dem entstehenden Wasserstoff eine Knallgasreaktion erfolgen könnte.

[0035] In Fig. 3 ist schließlich eine Ausführungsform des 40 12 Ringspaltraum Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß der Lösungsvariante III dargestellt. Dieser umfasst ebenfalls einen allotherm arbeitenden, mit einem Gasbrenner 4 versehenen Reformer 1 zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte, 45 wobei dem Reformer 1 zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe 3 nachgeschaltet ist.

[0036] Für diesen Apparat ist vorrichtungsmäßig nun wesentlich, dass eine dem Gasbrenner 4 nachgeschaltete Ab- 50 gasführung 5 wahlweise mit der mindestens einen Katalysatorstufe 3 verbindbar ausgebildet ist. Zum Starten des Apparats wird vom Gasbrenner 4 kommendes Abgas also solange - bei gleichzeitiger Unterbindung der Eduktzufuhr zum Reformer – über die Abgasführung 5 der Katalysatorstufe 3 zu- 55 geführt, bis sowohl der vom Gasbrenner 4 mitaufgeheizte Reformer 1 und als auch die Katalysatorstufe 3 Betriebstemperatur erreicht haben.

[0037] Konstruktiv ist dabei vorteilhaft vorgesehen, dass die Abgasführung 5 in den Strömungsbereich der Reformer- 60 Produkte zwischen dem Reformer 1 und der Katalysatorstufe 3 ausmündet. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, besteht zu diesem Zweck die Abgasführung aus zwei zueinander konzentrisch angeordneten Ringspalträumen 12, 13, die über eine Verbindungsleitung 19 miteinander verbunden sind. Dabei 65 ist die Verbindungsleitung 19 mit einer Stellklappe 17 zur Aufteilung des Abgasstroms in zwei Teilströme versehen, nämlich einen Teilstrom zur Katalysatorstufe 3 und einen

Teilstrom zu einem Abgasabfuhranschluss 18. Je nach Betriebszustand kann also entweder der gesamte Abgasstrom (zu Beginn der Startphase), ein Teil des Abgasstromes (während der Startphase) oder überhaupt kein Abgas (im stationären Betrieb) zur Katalysatorstufe geführt werden.

[0038] Um den Reformer 1 vor einer Überhitzung während der Startphase zu schützen, ist vorteilhaft ein Zufuhranschluss 6 am Reformer vorgesehen, über den dem Reformer 1 zum Abtransport überschüssiger Wärme Luft zugeführt wird. Da Luft für den Reformer 1 und die Katalysatorstufe 3 in der Regel schädlich ist, sind diese bei dieser speziellen Ausführungsform der Lösungsvariante III edelmetallbeschichtet ausgebildet.

[0039] Konstruktiv ist bezüglich des Zufuhranschlusses 6 15 vorteilhaft vorgesehen, dass entweder die Edukte oder die Luft (je nach Betriebszustand) dem Reformer 1 über den Zufuhranschluss 6 zugeführt werden. Dabei sind dem Anschluss 6 einerseits für die Eduktzufuhr eine vorheizbare, mit Absperrmitteln 10 versehene Eduktzufuhrstrecke 2 und andererseits zur Bereitstellung einer ausreichenden Kühlluftmenge ein ebenfalls mit Absperrmitteln 10 pneumatisch abtrennbares Gebläse vorgeschaltet, d. h. sowohl die Eduktzufuhrstrecke 2 als auch die Gebläseleitung 22 münden bei dieser vorteilhaften Ausführungsform gemeinsam im Zu-

## Bezugszeichenliste

- 1 Reformer
- - 3 Katalysatorstufe
  - 4 Gasbrenner
  - 5 Abgasführung
  - 6 Zufuhranschluss
- 7 Wärmetauscher
- 8 Zuführung
- 9 Wärmetauscher
- 10 Absperrmittel
- 11 Verdampfer
- 13 Ringspaltraum
- 14 Eduktzufuhranschluss
- 15 Spiralwärmetauscher
- 16 Wendelwärmetauscher 17 Stellklappe
- 18 Abgasabfuhranschluss
- 19 Verbindungsleitung
- 20 Luftanschluss
- 21 Verbindungsleitung
- 22 Gebläseleitung

## Patentansprüche

#### 1. Variante I:

Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff, bei dem im stationären Betrieb einem allotherm arbeitenden Reformer (1) über eine vorheizbare Eduktzufuhrstrecke (2) Kohlenwasserstoffgas und Wasser als Edukte zur Umwandlung in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte zugeführt werden, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist,

## dadurch gekennzeichnet,

dass zum Starten des Apparats dem Reformer (1) solange ausschließlich Wasser zugeführt wird, bis der allotherm arbeitende Reformer (1) und die mindestens eine Katalysatorstufe (3) Betriebstemperatur erreicht 5

20

45

55

60

8

haben.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reformer (1) das Wasser in der Startphase über die vorheizbare Eduktzufuhrstrecke (2) zugeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser zum Vorheizen des Apparats vor Eintritt in den Reformer (1) verdampft wird.
- 4. Apparat zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, umfassend einen allotherm arbeitenden Re- 10 former (1) zur Umwandlung von über eine vorheizbare Eduktzufuhrstrecke (2) zugeführtem Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte minde- 15 stens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass am Reformer (1) eine Zuführung (8) vorgesehen ist, über die diesem während der Startphase des Apparats ausschließlich Wasser zuführbar ist.
- 5. Apparat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass wahlweise der Reformer (1) und/oder die mindestens eine Katalysatorstufe (3) edelmetallbeschichtet ausgebildet sind.
- 6. Apparat nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekenn- 25 zeichnet, dass an der Zuführung (8) des Reformers (1) zum Verdampfen des Wassers in der Startphase ein Verdampfer (11) angeordnet ist.
- 7. Apparat nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Eduktzufuhrstrecke (2) die 30 Zuführung (8) für das Wasser bildet und an dieser Absperrmittel (10) zur Unterbindung der Kohlenwasserstoffgaszufuhr zum Reformer (1) während der Startphase angeordnet sind.
- 8. Apparat nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch 35 gekennzeichnet, dass die Eduktzufuhrstrecke (2) zur Vorheizung des Kohlenwasserstoffgases und des Wassers mit einem an diese Wärme abgebenden Wärmetauscher (7) versehen ist.
- 9. Apparat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, 40 dass der Wärmetauscher (7) der Eduktzufuhrstrecke (2) thermisch mit einem zwischen dem Reformer (1) und der mindestens einen Katalysatorstufe (3) angeordneten, den Reformer-Produkten Wärme entziehenden Wärmetauscher (9) verbunden ist.

#### 10. Variante II:

Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff, bei dem im stationären Betrieb einem allotherm arbeitenden Reformer (1) Kohlenwasserstoffgas und Wasser als Edukte zur Umwandlung in 50 Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte zugeführt werden, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist,

dadurch gekennzeichnet,

dass zum Starten des Apparats dem Reformer (1) über einen Zufuhranschluss (6) solange ausschließlich Luft zugeführt wird, bis der Reformer (1) und die mindestens eine edelmetallbeschichtete Katalysatorstufe (3) Betriebstemperatur erreicht haben.

- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass wahlweise die Edukte oder die Luft dem Reformer (1) über den Zufuhranschluss (6) zugeführt werden.
- 12. Apparat zur Durchführung des Verfahrens nach 65 Anspruch 9, umfassend einen allotherm arbeitenden Reformer (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Refor-

mer-Produkte, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass am Reformer (1) ein Zufuhranschluss (6) vorgesehen ist, über den diesem während der Startphase des Apparats ausschließlich Luft zuführbar ist, wobei der Reformer (1) und die mindestens eine Katalysatorstufe (3) edelmetallbeschichtet ausgebildet sind.

- 13. Apparat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine vorheizbare und mit Absperrmitteln (10) versehene Eduktzufuhrstrecke (2) in den Zufuhranschluss (6) ausmündet, so dass wahlweise Luft oder Edukte über den Zufuhranschluss (6) dem Reformer (1) zuführbar sind.
- 14. Apparat nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein am Reformer (1) vorgesehener Gasbrenner (4) luftzufuhrseitig in der Startphase über eine Verbindungsleitung (21) pneumatisch mit dem Zufuhranschluss (6) verbunden ist.

#### 15. Variante III:

Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff, bei dem im stationären Betrieb einem mit einem Gasbrenner (4) beheizten Reformer (1) Kohlenwasserstoffgas und Wasser als Edukte zur Umwandlung in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte zugeführt werden, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet,

dass zum Starten des Apparats solange vom Gasbrenner (4) kommendes Abgas über eine Abgasführung (5) der mindestens einen Katalysatorstufe (3) zugeführt wird, bis der Reformer (1) und die mindestens eine Katalysatorstufe (3) Betriebstemperatur erreicht haben.

- 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass beim Starten des Apparats dem Reformer (1) zum Schutz vor Überhitzung über einen Zufuhranschluss (6) zusätzlich Luft zugeführt wird.
- 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass wahlweise die Edukte oder die Luft dem Reformer (1) über den Zufuhranschluss (6) zugeführt werden.
- 18. Apparat zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 15, umfassend einen allotherm arbeitenden, mit einem Gasbrenner (4) versehenen Reformer (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte, wobei dem Reformer (1) zur chemischen Aufbereitung der Reformer-Produkte mindestens eine Katalysatorstufe (3) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine dem Gasbrenner (4) nachgeschaltete Abgasführung (5) wahlweise mit der mindestens einen Katalysatorstufe (3) verbindbar ausgebildet ist.
- 19. Apparat nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasführung (5) im Strömungsbereich der Reformer-Produkte zwischen dem Reformer (1) und der mindestens einen Katalysatorstufe (3) ausmündet.
- 20. Apparat nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasführung (5) mit einer Stellklappe (17) zur Aufteilung des Abgasstroms in zwei Teilströme versehen ist, nämlich einen Teilstrom zur mindestens einen Katalysatorstufe (3) und einen Teilstrom zu einem Abgasabfuhranschluss (18).
- 21. Apparat nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass am Reformer (1) ein Zufuhranschluss (6) vorgesehen ist, über den diesem wäh-

rend der Startphase des Apparats Luft zuführbar ist, wobei der Reformer (1) und die mindestens eine Katalysatorstufe (3) edelmetallbeschichtet ausgebildet sind. 22. Apparat nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine vorheizbare mit Absperrmitteln (10) versehene Eduktzufuhrstrecke (2) in den Zufuhranschluss (6) ausmündet, so dass wahlweise Luft oder Edukte über den Zufuhranschluss (6) dem Reformer (1) zuführbar sind.

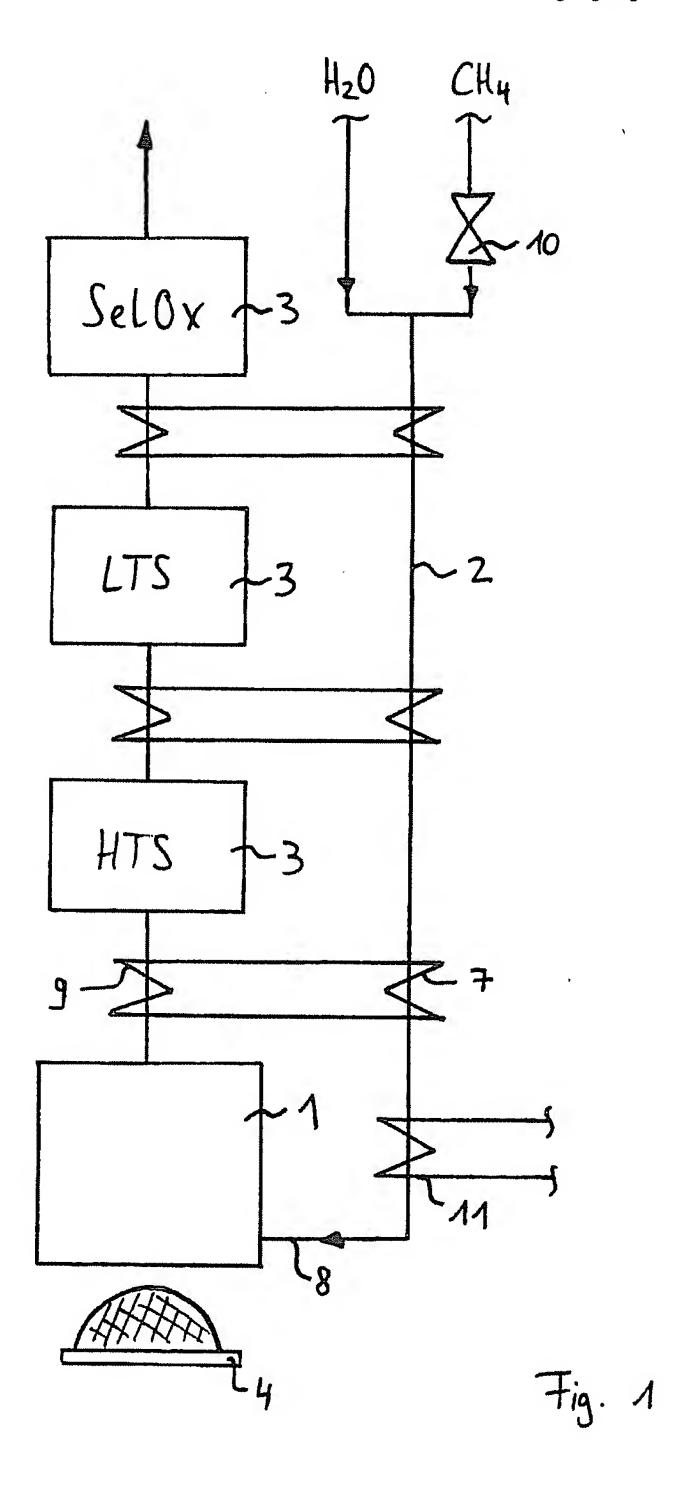
23. Apparat nach Anspruch 21 oder 22, dadurch ge- 10 kennzeichnet, dass der Zufuhranschluss (6) zur Bereitstellung von Luft am Reformer (1) mit einer Luftfördereinrichtung, vorzugsweise mit einem Gebläse, versehen ist.

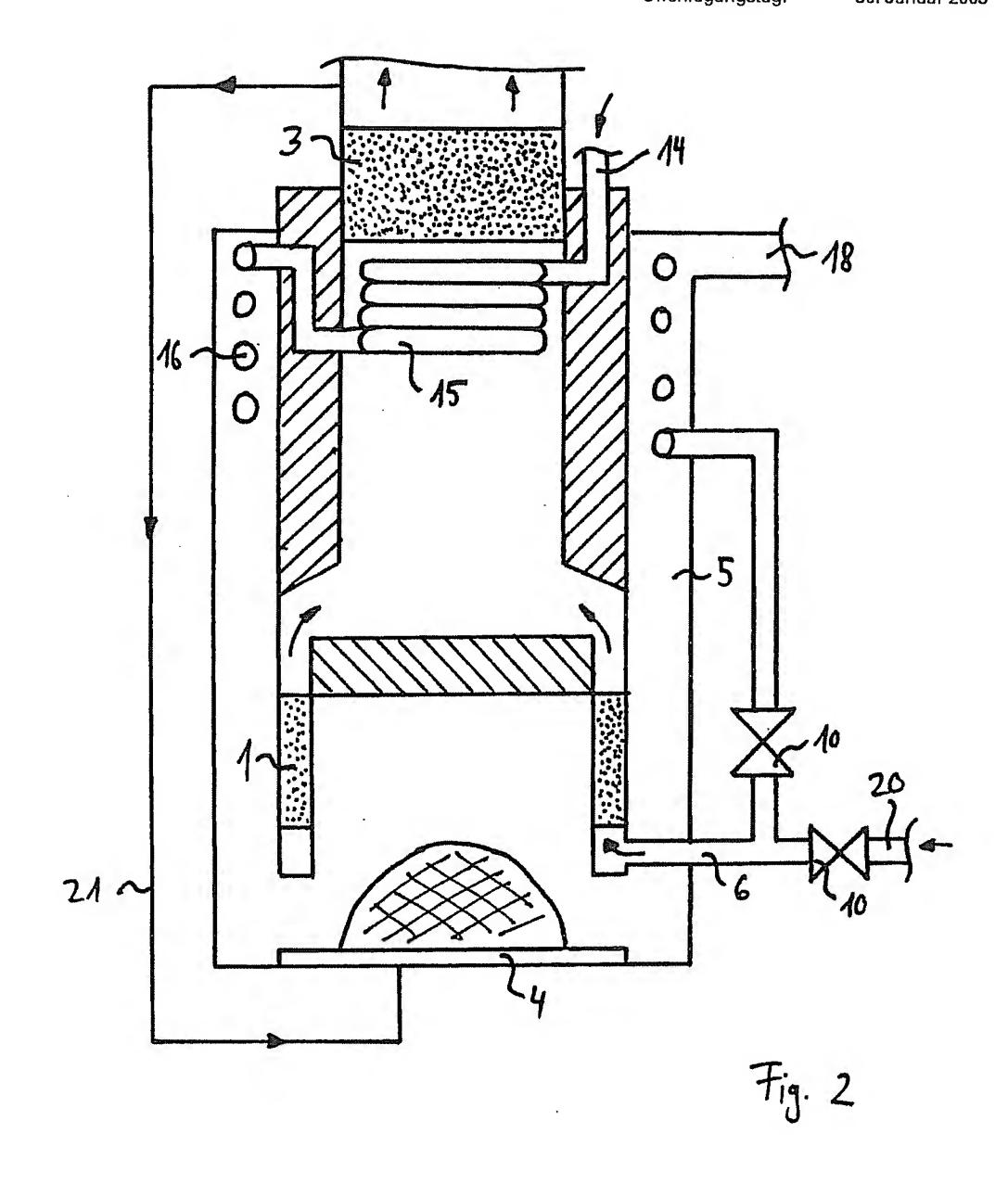
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

*Δ*∩

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: **DE 101 32 064 A1 C 01 B 3/34**30. Januar 2003





Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>:

Offenlegungstag:

DE 101 32 064 A1 C 01 B 3/34 30. Januar 2003

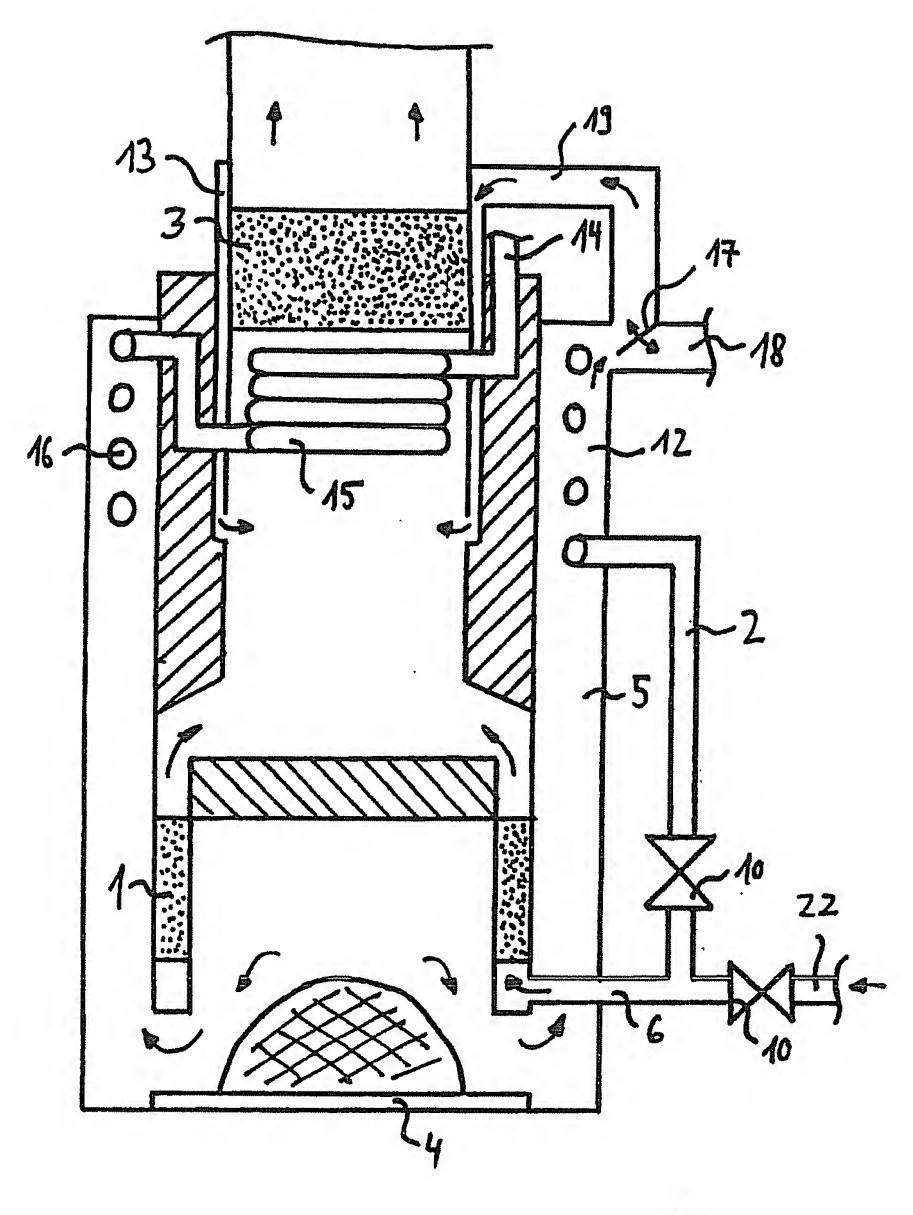


Fig. 3